



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

☐ Include

## MicroPatent® PatSearch Fulltext: Record 1 of 1

**Reference:** YK

**Search scope:** US Granted US Applications EP-A EP-B WO JP (bibliographic data only)

**Years:** 1971-2007

**Patent/Publication No.:** JP86254678

[Order/Download](#)

[Family Lookup](#)

[Legal Status](#)

Go to first matching text

**JP61254678 A**  
**AEROSOL TYPE PRESSURE-  
SENSITIVE ADHESIVE  
COMPOSITION**  
NITTO ELECTRIC IND CO

### Abstract:

**PURPOSE:** To provide the titled aqueous dispersion-based composition of improved workability, stain resistance, etc., comprising water-soluble polymer, propellant, and water-dispersed hydrosol prepared by neutralizing the acid group in a specific acrylic copolymer followed by phase inversion.

[no drawing]

**CONSTITUTION:** The objective composition comprising a water-dispersed hydrosol with an average particle size 0.01W1.0μ prepared by adding alkali and water to (A) a copolymer with a weight-average molecular weight  $10^4$ W $10^6$  from (i) 1W20wt% of an unsaturated monomer having acid group and (ii) 99W80wt% of another unsaturated monomer consisting mainly of 2W15C (meth)acrylic alkyl ester copolymerizable with the component (i) to (partially) neutralize the acid group followed by phase inversion, (B) 0.01W20pts.wt. per 100pts.wt. of the component (A), of a water-soluble polymer and (C) a propellant.

**COPYRIGHT:** (C)1986,JPO&Japio

### Inventor(s):

YOSHIKAWA TAKAO  
SAKAI ISOJI  
SUGII TETSUJI

WADA SHINTARO

Application No. JP198597077A Filed 19850507 Published 19861112

Original IPC(1-7): C09J000314

Current IPC-R:

Advanced	invention	additional
	C09J013308 20060101 C09J013304 20060101	
Core	invention	additional
	C09J013306 20060101 C09J013304 20060101	

Priority:

JP198597077A 19850507

Patents Cited:

- JP58079068 A 19830512 OKA HIDEAKI [0]
- JP58096671 A 19830608 SUNAKAWA MAKOTO [0]
- JP59159868 A 19840910 KINOSHITA TORU [0]

Patents Citing This One:

- JP3895815 B2 20070322
- US5633314 A 19970527 Rohm and Haas Company
- US6485601 B1 20021126 BASF Corporation
- WO1994006879 A1 19940331 HENKEL

KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

No data available



For further information, please contact:

Technical Support | Billing | Sales | General Information

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月12日

C 09 J 3/14

7102-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全 8 頁)

⑮ 発明の名称 エアゾール型感圧性接着剤組成物

⑯ 特 願 昭60-97077

⑰ 出 願 昭60(1985)5月7日

⑱ 発 明 者	吉 川 孝 雄	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	酒 井 五 十 治	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	杉 井 哲 次	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑱ 発 明 者	和 田 伸 太 郎	茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電気工業株式会社内
⑲ 出 願 人	日東電気工業株式会社	茨木市下穂積1丁目1番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 祢垣元 邦夫		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エアゾール型感圧性接着剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

(I) 酸性基を有する不飽和単量体1~20重量%と、これと共重合可能なアルキル基の炭素数が2~15の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体99~80重量%とからなる重量平均分子量 $10^4 \sim 10^6$ の共重合体に、アルカリおよび水を加えてこの共重合体中の酸性基の一部または全部を中和し、転相させて得られる平均粒子径0.01~0.1 $\mu$ mの水分散ヒドロゾルと、このヒドロゾルに含まれる上記の共重合体100重量部に対して0.01~20重量部となる割合の水溶性高分子物質と、さらに噴射剤とを必須成分とするエアゾール型感圧性接着剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は感圧接着性を有する特定のヒドロゾル組成物をスプレー塗布可能とすることにより、

作業性、耐汚染性、初期接着性、耐水性などの各種特性を著しく改善した新規な無溶剤タイプで水分散系のエアゾール型感圧性接着剤組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、感圧性接着剤は接着面に直接塗布して使用するか、あるいは紙またはプラスチックフィルムなどの支持体の片面または両面に塗布した感圧性接着テープとして使用されていたが、前者の場合は広い面積への塗布や作業性の面で問題があり、また後者の場合は特に粗面に対して使用し難く、使用用途が限定されていた。

これらの問題点を解消する方法として感圧性接着剤の噴霧塗布化は作業の簡便さや粗面に対する均一塗布性などの点で工業的用途の他に一般家庭用としても使用できる利点があり、要望も多いものである。

エアゾール型の感圧性接着剤としては、特公昭46-12460号公報に見られる如く有機溶剤を媒体として用いた溶剤タイプのものが使用されて

いる。しかし、このような溶剤タイプのアゾール型感圧性接着剤はスプレー性や各種接着特性の点では良好であるが、スプレー時の糸引き現象を防止するために比較的低濃度化しているので多量の有機溶剤の使用を免れず、使用時における引火性、人体に対する吸入毒性、その他公害上の諸問題を有しており、使用に際しては細心の注意を払う必要があつた。

上記問題点の改良を目指してエマルジョンタイプ感圧性接着剤のスプレー化が開発されているが、無公害化は図れる反面、エマルジョン粒子の安定性の点からエアースプレー、エアレススプレーとしては使用できるが、携帯性の観点から最も簡便で要望の多いエアゾールスプレーとしては使用できないものであつた。

つまり、エマルジョンタイプの感圧性接着剤を液化石油ガス(LPG)、フロンガス、エーテル類などの噴射剤と共に耐圧缶に封入した場合、保存時にエマルジョン粒子が噴射剤によつて膨潤、凝集・ゲル化、増粘などの現象を起こし不安定化

する。さらに噴霧した場合、噴出口において大きな機械的剪断力を受けてエマルジョン粒子が破壊されるために噴出口の詰まりを生じ、スプレー性不良を起したり、感圧性接着剤の製造時に使用する界面活性剤に起因したスプレー時の発泡が避けられず、均一な塗布ができないといった問題点があり、無溶剤タイプのアゾール型感圧性接着剤は未だ実用化されていないのが現状である。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

このように、従来のアゾール型の感圧性接着剤は、溶剤タイプのものでは毒性、公害などの問題があり、一方エマルジョンタイプのものではこのような問題はないが、反面エマルジョン粒子の不安定化やスプレー時の発泡化などによつて安定したエアゾールスプレーを行いにくいという問題があつた。

したがつて、この発明は、上記従来の問題点を解消して、無溶剤タイプで安定したエアゾールスプレーが可能であるとともに、このエアゾールスプレーによつて接着特性の良好な接着塗膜を形成

しうる工業的有用なエアゾール型感圧性接着剤組成物を提供することを目的としている。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

この発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、前記従来のエマルジョンタイプの接着剤よりも分散粒子の粒子径がより小さくかつ安定性の高いヒドロゾルタイプの接着剤を使用し、かつこの接着剤を構成する成分のひとつとしてヒドロゾルの安定性に大きく寄与する水溶性高分子物質を用いることにより、長期にわたり安定したエアゾールスプレー化が可能であるとともに、このエアゾールスプレーにより初期接着力や凝集力などの接着特性にすぐれる接着塗膜を形成しうる無溶剤タイプで水分散系のエアゾール型感圧性接着剤組成物が得られるものであることを知り、この発明を完成するに至つた。

すなわち、この発明は、酸性基を有する不飽和単量体1～20重量%と、これと共重合可能なアルキル基の炭素数が2～15の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする他の不飽和単

量体99～80重量%とからなる重量平均分子量 $10^4 \sim 10^6$ の共重合体に、アルカリおよび水を加えてこの共重合体中の酸性基の一部または全部を中和し、転相させて得られる平均粒子径0.01～0.1 $\mu$ mの水分散ヒドロゾルと、このヒドロゾルに含まれる上記の共重合体100重量部に対して0.01～20重量部となる割合の水溶性高分子物質と、さらに噴射剤とを必須成分とするエアゾール型感圧性接着剤組成物を提供するものである。

#### 〔発明の構成・作用〕

この発明において共重合体を得るために用いられる酸性基を有する不飽和単量体は、ヒドロゾル化する際に必要な官能基つまり酸性基を共重合体に導入するための必須成分であり、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の如き不飽和カルボン酸、ステレンスルホン酸、アリルスルホン酸、スルホプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-メタクリロイルオキシナフタレン-2-スルホン酸、2-アク

リルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシベンゼンスルホン酸の如き不飽和スルホン酸などが挙げられ、これら単量体は一種または二種以上用いることができる。

上記酸性基を有する不飽和単量体の使用量は、共重合体を得るための単量体混合物中1~20重量%、好適には3~10重量%が望ましい。この単量体の使用量が1重量%に満たない場合は、ヒドロゾル化を行い難く、また20重量%を超えて使用の場合は、粘着性や接着性などの接着特性に支障をきたすおそれがある。

一方、上記単量体と共重合可能な他の不飽和単量体は感圧接着性を付与するために重要な成分であり、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのアルキル基の炭素数が2~15の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが主成分として用いられる。この主単量体は一種であつても二種以上を併用したものであつてもよい。またこの主単量

体の40重量%以下を他の改質用単量体に置換してもよい。改質用単量体としては、たとえばアクリル酸メチルやメタクリル酸メチルの如きアルキル基の炭素数が上記範囲外の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、アクリル酸2-メトキシエチル、ビニルエーテル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられる。

このような主単量体またはこれと改質用単量体とから構成される共重合可能な不飽和単量体の使用量は、共重合体を得るための全単量体混合物中80~99重量%、好適には90~97重量%が望ましい。

これらの単量体の混合物は、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法などの従来公知の方法により共重合することができるが、特に好適には塊状重合法および少量の溶剤を使用した溶液重合法である。これらの重合法のうち塊状重合

法では、この重合法によつて得られる共重合体をそのままヒドロゾル化の原料として使用できる。溶液重合法では、溶剤使用量が20重量%より多い場合には蒸留などの手段によつて重合後に有機溶剤の一部もしくは全部を除去するが、20重量%以下であればこれをそのままヒドロゾル化の原料として使用できる。この場合の有機溶剤としては後述するようなアルコール系水溶性溶剤が好ましい。もちろん20重量%以下であつてもその一部もしくは全部を上記同様の手段で除去できるものである。

なお、溶液重合法において用いられる溶剤としては、一般の有機溶剤を種々使用できるが、重合後その一部もしくは全部を残したままヒドロゾル化に供する場合は、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、sec-ブチルアルコールなどのアルコール系親水性溶剤か、あるいは水酸基、カルボキシ基、アミノ基などの親水基を有するオリゴマーないしポ

レポリマーの使用が望ましい。

一方、他の重合法ではそれぞれに用いた媒体を合成後に適宜の手段で除去して実質的に媒体を含まない固形物とする。すなわち、乳化重合法では塩析によつて凝固させ、分離することによつて水分を除去し、また懸濁重合法では粒状の共重合体をろ取することによつて水分を取り除く。なお、重合時に用いた乳化剤または分散剤が共重合体粒子の表面に一部付着してくるが、これらは上記の媒体除去操作時に除去され、また必要があれば数回の洗浄を行つてほぼ完全に除去すればよい。

また、乳化重合法では高度に三次元化された共重合体、いわゆるゲル化物が生成してくることがあるが、このような共重合体はヒドロゾル化の障害となる場合もあり、乳化重合にあつてこの共重合体の生成をできるだけ防ぐことが望ましい。しかし、少量のこの種共重合体が生成しても、ミキシングロールやバンパリーミキサーなどを使用し、高い剪断力を作用させて素練りすることにより解消することもできる。

このようにして得られる共重合体の重量平均分子量は $10^4 \sim 10^5$ の範囲に設計されていることが必要であり、この分子量が $10^4$ 未満となるとこの発明の感圧性接着剤の凝集力が乏しくなるために、被塗物にスプレーしたのち接着しても充分な接着力が得られず、脱落するおそれがあり、好ましくない。またこの分子量が $10^5$ を超えるとヒドロゾル化が困難となり、接着特性などの面での好ましくない結果を生じる場合がある。

この発明においては、このようにして得られる共重合体を攪拌しながら、これにアルカリおよび水を加えて共重合体中の酸性基の一部または全部を中和すると共にO/W型に転相させて水分散ヒドロゾルを調製する。この際、ヒドロゾル化を容易にするために、必要に応じて共重合体100重量部に対して、この共重合体に含まれることのある前記有機溶剤との合計量が20重量部以下となる割合のメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、sec-ブチルアルコールなどのアルコール系水溶

性溶剤を添加したのち、アルカリおよび水を加えて転相させてもよい。

ここで使用されるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如きアルカリ金属の水酸化物、エチルアミン、プロピルアミンの如きアミン類、アンモニア、 $\alpha$ -アミノエチルアルコールなどが挙げられる。これらの中でも、アンモニアに代表されるようなスプレーした際に容易に飛散し得るものが好ましく、非揮散性のアルカリの残存による接着特性の低下などを防止することができる。上記アルカリの使用量は共重合体中の酸性基の一部または全部を中和するために、共重合体の酸性基に対して0.02～2当量の割合で加えればよい。

中和処理時の温度は共重合体の種類および性状に応じて適宜設定できるが、一般に30～95℃の範囲が望ましい。中和処理およびヒドロゾル化の方法の一例としては、所定量のアルカリまたはアルカリ水溶液を、先に重合、分離した共重合体中に加えてよく攪拌混合したのち、引き続き水を

徐々に加えて転相させることによつて水を連続相となし、共重合体粒子が微細に分散されたO/W型の分散体を生成させる方法がある。もちろんこれになんら限定されるものではなく、転相時に使用する水の代わりにアルカリ水溶液を加え、中和処理とヒドロゾル化を同時に行つてもよい。

このようにして得られる水分散ヒドロゾルは、平均粒子径が0.01～0.1 $\mu$ mの範囲で安定に分散されたものであり、噴霧性良好な固形分濃度としては5～45重量%である。

この発明において用いられる水溶性高分子物質は、エアゾール化する際にヒドロゾルに安定性を付与するものであつて、合成高分子物質または半合成高分子物質が好適である。もちろんタンパク質などの天然高分子物質の使用をさまたげるものではない。

上記の合成高分子物質としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドンがあげられ、この他にエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレン

オキシド基を有するノニオン性水溶性高分子物質や水溶性ポリウレタン樹脂などが含まれる。

上記のノニオン性水溶性高分子物質としては、一般式 $R-O-(C_mH_{2m}O)_nH$ または $R-O-(C_mH_{2m}O)_nR$ で表わされるポリアルキレングリコールのモノまたはジアルキルエーテル類、たとえばポリエチレングリコールモノ（またはジ）アルキルエーテル類、ポリプロピレングリコールモノ（またはジ）アルキルエーテル類、あるいは $R-COO-(C_mH_{2m}O)_nH$ または $R-COO-(C_mH_{2m}O)_nOCR$ で表わされるモノまたはジアルキルエステル類、たとえばポリエチレングリコールモノ（またはジ）ラウレート、ポリエチレングリコールモノ（またはジ）ステアレート、ポリプロピレングリコールモノ（またはジ）ラウレート、ポリプロピレングリコールモノ（またはジ）ステアレートなどが挙げられる。

また、上記の水溶性ポリウレタン樹脂としては、たとえば一般式 $-(C_mH_{2m}O)_nCONH-R-NHCOO-_{1/2}$ で表わされる水溶性ポリオールを原料としたものや、つぎの一般式；



で表わされるカチオン性の水性ウレタン樹脂などが挙げられ、原料のポリオールにより種々の水溶性ポリウレタン樹脂を使用できる。

さらに、前記半合成高分子物質としては、たとえばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系のものや、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプンなどのデンプン系のものが挙げられる。

これらの水溶性高分子物質の中でも、感圧性接着剤としての粘着性、耐水性の低下をおこしにくいものでかつ増粘効果の比較的少ないものが好適であり、この観点から前記のノニオン性水溶性高分子物質または水溶性ポリウレタン樹脂が特に好ましい。また、その分子量は低すぎると生成塗膜の耐水性を著しく阻害し、逆に高すぎると水溶性が低下するので、これらの水溶性高分子物質とし

着性などの接着特性、特に耐水性の低下を招くおそれがある。

このようにして得られるヒドロゾル組成物には、必要に応じて接着特性の向上のために外部架橋剤を添加してもよい。この架橋剤は共重合体の合成前後のいずれの段階でも添加できるものである。また通常の粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、造膜助剤、着色剤、香料、螢光剤、老化防止剤、防錆剤、抗菌剤などの各種添加剤およびアルコール類、セルソルブ類の如き少量の親水性溶剤を、後述する噴射剤を配合する工程も含め、いずれの製造工程でも添加することができる。

この発明のエアゾール型感圧性接着剤組成物は、密閉されたエアゾール用耐圧容器に、前記ヒドロゾルと前記水溶性高分子物質と噴射剤とを必須成分として充填される。使用される噴射剤としては、たとえばLPG、フロンガス、ジメチルエーテルなどの通常エアゾール用噴射剤として使用されているものであれば使用可能である。スプレー性の面からフロンガス、ジメチルエーテルが好ましい。

ては、重量平均分子量が数千～数十万の範囲のものが好適である。

これらの水溶性高分子物質の使用は一種に限定されるものではなく、2種以上を併用してもよい。その添加方法としては、ヒドロゾル化前の共重合体に添加する方法か、または生成ヒドロゾルに添加混合する方法のいずれも可能である。また添加に際してはあらかじめ上記高分子物質を少量の水に溶解したのち加える方が望ましい。

上記水溶性高分子物質の使用量としては、ヒドロゾルを構成する共重合体の組成やヒドロゾル粒子の安定度により異なるが、一般には共重合体100重量部に対して0.01～20重量部、特に0.05～15重量部とするのが望ましい。上記使用量が0.01重量部に満たない場合は、エアゾール缶内でのヒドロゾル粒子の安定性に劣り、また20重量部を超えて使用の場合は、系の（ヒドロゾルの）粘度が高くなりすぎて、逆にエアゾール缶内での粒子の不安定化をひき起こしたり、糸引きを生じるおそれがあるとともに、粘着性や接

この噴射剤と前記ヒドロゾル組成物（固形分濃度5～45重量%）との配合割合は通常30～90重量%/10～70重量%であり、使用目的や使用した単量体の種類などに応じて適宜選択することができる。噴射剤の配合割合が上記範囲を超えると目的とする接着性を得るために大量のスプレーを必要とする。また配合割合が少ない場合には系の粘度が高くなるために均一スプレーができず、均一な塗膜が得られない場合が生じる。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、この発明のエアゾール型感圧性接着剤組成物は、酸性基を有する特定の共重合体にアルカリと水を加えて中和し転相した水分散ヒドロゾルであつて、かつ添加剤として水溶性高分子物質を必須成分として含んでなる非常に安定な超微細粒子状のヒドロゾル組成物を噴射剤と組み合わせて使用しているから、エマルジョンタイプでは達成し得なかつたすぐれた貯蔵安定性とスプレー性を有し、かつ溶剤タイプの欠点である公害上の諸問題などを解決しうるものである。

すなわち、この発明の組成物をスプレーした際、界面活性剤を含有していないために発泡せず、粒子径が約0.01~0.1 $\mu$ mと非常に微細でありかつ水溶性高分子により粒子が安定化されているため、貯蔵安定性にすぐれるとともに、スプレー性良好で均一な接着塗膜が得られ、この塗膜は微細粒子化と比例関係を示す早期乾燥性によつて初期接着力にすぐれるといった性能を発揮する。つまり、この発明によれば、無溶剤タイプでありながら、溶剤タイプに匹敵するスプレー性とすぐれた貯蔵安定性および接着特性とを備えたエアゾール型感圧性接着剤組成物を提供できるものである。

#### 【実施例】

以下に、この発明の実施例を示して、さらに具体的に説明するが、この発明はこれら実施例にのみ限定されるものではなく、この発明の技術思想を逸脱しない範囲で種々の応用が可能である。なお、以下の実施例および比較例中で部とあるのは重量部を意味する。

##### 実施例 1

が0.05 $\mu$ mであつた。

このようにして得られたヒドロゾル組成物100部にメチルセルソルブ1.5部および香料0.5部を添加した混合物を60重量%、ジメチルエーテル40重量%の割合で混合し、エアゾール缶に充填してこの発明のエアゾール型感圧性接着剤組成物を得た。

##### 実施例 2

アクリル酸2-エチルヘキシル80部、アクリル酸n-ブチル15部、アクリロニトリル5部およびメタクリル酸8部からなる単量体混合物のうち10重量%と、n-プロピルアルコール5部を四つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら約40分間窒素置換を行つた。ついで、ベンゾイルパーオキシド0.1部を添加して完全に溶解後、80℃に昇温し重合を開始した。重合反応は残余単量体混合物を滴下しながら、攪拌速度、外浴温度、滴下速度を調節して反応温度を83℃ $\pm$ 5℃に制御して4時間反応させて、重量平均分子量 $4 \times 10^5$ (GPCによる)の共重合体を得た。

アクリル酸n-ブチル90部、アクリル酸エチル10部、アクリル酸9部、ベンゾイルパーオキシド0.1部およびラウリルメルカプタン0.05部からなる混合物のうち10重量%を四つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら約40分間窒素置換を行つた。ついで、内浴温度を昇温して重合反応を開始させ、攪拌速度、外浴温度、残余混合物の滴下速度によつて反応温度を83℃ $\pm$ 5℃に制御しながら残余混合物を滴下しながら4時間反応させ、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ (GPCによる)の共重合体を得た。

この共重合体100部に、ノニオン性水溶性高分子物質の25重量%水溶液(日本油脂社製の商品名ユニセーフUI1300)5部を添加混合したのち、上記共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のアンモニア水(10重量%)を加えて中和処理を行い、さらに水を加えて転相させて連続相が水のヒドロゾルを得た。得られたヒドロゾルは固形分濃度が30.2重量%、25℃における粘度が24ポイズ、平均粒子径(ナノサイザーによる)

つぎに、上記共重合体のカルボキシル基に対して0.8当量のアンモニア水溶液(10重量%濃度)と水を加えて、70℃の温度下で中和処理、転相を行い、連続相が水のヒドロゾルを得た。得られたヒドロゾルは固形分濃度が33重量%、25℃における粘度が72ポイズ、平均粒子径(ナノサイザーによる)が0.06 $\mu$ mであつた。

このヒドロゾル100部に、水溶性高分子物質として水溶性ポリウレタン樹脂(BASF社製の商品名コラクラールPU-85)の25重量%水溶液を0.5部添加混合した。このようにして得られたヒドロゾル組成物65部にジクロロジフルオロメタン(フレオン12)35部を混合し、エアゾール缶に充填してこの発明のエアゾール型感圧性接着剤組成物を得た。

##### 実施例 3

アクリル酸n-ブチル90部、アクリル酸2-メトキシエチル10部、アクリル酸5部、ラウリルメルカプタン0.15部、ポリオキシエチレンアルキルフエノールエーテル3部および水160部



からなる混合液を四つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら70℃に加熱して、過硫酸カリウム水溶液(2重量%濃度)5部を加えて重合を開始させ、反応温度を約70℃に維持しながら3時間乳化重合を行って、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ (GPCによる)の共重合体エマルジョンを得た。

つぎに、得られた共重合体エマルジョンを常法の手段で塩析して、沈殿した共重合体をろ過、水洗、乾燥し、この共重合体100部に対して5部のイソプロピルアルコールを添加混合したのち、実施例1と同様の操作でヒドロゾルを得た。得られたヒドロゾルは固形分濃度が32重量%、25℃における粘度が53ポイズ、平均粒子径(ナノサイザーによる)が0.08 $\mu$ mであつた。

このヒドロゾル100部に、ポリビニルアルコール(日本合成化学社製の商品名ゴーセノールGH-17;ケン化度88%)の4重量%水溶液を10部添加混合した。このようにして得られたヒドロゾル組成物を用いて、以下実施例1と同様の操作を行いこの発明のエアゾール型感圧性接着剤組成

物を得た。

#### 比較例

実施例3にて得られた共重合体エマルジョンをヒドロゾル化せず、カルボキシル基に対して0.3当量のアンモニア水溶液(25重量%濃度)を加えて増粘し、エマルジョンタイプの感圧性接着剤を得た。このエマルジョンは固形分濃度が39.2重量%、25℃における粘度が90ポイズ、平均粒子径(ナノサイザーによる)が0.15 $\mu$ mであつた。

得られたエマルジョンタイプの感圧性接着剤100部に、実施例1と同様に、メチルセロソルブ1.5部および香料0.5部を添加した混合物を60重量%、ジメチルエーテル40重量%の割合で混合し、エアゾール缶に充填してエマルジョンタイプのエアゾール型感圧性接着剤組成物を得た。

各実施例にて得られたエアゾール型感圧性接着剤組成物を用いて第1表に示した各被塗布材に塗布量50g/m<sup>2</sup>で均一にスプレーし、5秒後に被着体に貼り合わせ、1Kgのローラーで1往復圧着

第 1 表

	被 着 材 料		接着強度(g/25mm幅)		
	被塗布材	被着体	放 置 時 間 (分)		
			1	5	10
実施例1	紙	紙	210	被塗布材破断	被塗布材破断
" 2			230	"	"
" 3			260	"	"
実施例1	ダンボール紙	ダンボール紙	180	"	"
" 2			140	"	"
" 3			230	"	"
実施例1	ウレタンフォーム	塗装板	140	"	"
" 2			160	"	"
" 3			180	"	"

第 2 表

	塗 膜 の 耐 水 性 (40℃のイオン交換水中)
実施例1	2時間後変化なし
" 2	"
" 3	"
比較例 <sup>1)</sup>	30分後に白化

注1) スプレー性不良のため不均一な塗膜となつた

したのち、所定時間放置した。放置後、被着面に対し180度方向に被塗布材を剥離して接着強度を測定した。測定結果を第1表に示した。

なお、比較例にて得られたエマルジョンタイプのエアゾール型感圧性接着剤組成物をスプレーした際、噴出口にタレや凝集物を生じ、スプレー性が非常に悪いため、均一な塗膜が得られなかつた。また塗布面に発泡も見られた。さらに貯蔵後1週間で内容物が凝集し、スプレー化が全く不能となつた。

また、各エアゾール型感圧性接着剤組成物をガラス板上に50g/m<sup>2</sup>で均一に塗布し、100℃で5分間乾燥して塗膜を形成した。これを40℃のイオン交換水中に浸漬し、塗膜の変化を追跡した。この結果を第2表に示した。

第1表および第2表から明らかなように、この発明のエアゾール型感圧性接着剤組成物はスプレーすると初期接着性の発現が非常に早く、良好な接着強度が得られるとともに耐水性にもすぐれ、またスプレー性良好のために発泡や噴出口における凝集物やタレの発生が見られないものであつた。さらに、40℃にて6ヶ月間保存しても内容物は凝集せず、すぐれた貯蔵安定性を示した。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 称宜元 邦夫

